

31. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

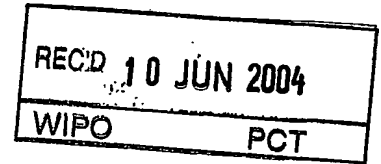
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 9 4 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 0 9 5 9 4 4 ]

出   願   人            日 本 製 紙 株 式 会 社  
Applicant(s):

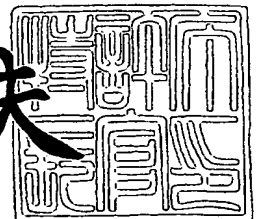


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PA-4950  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41M 5/26

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 夏井 純平

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 緑川 佳美

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 永井 龍夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 伊達 隆

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 木村 義英

## 【特許出願人】

【識別番号】 000183484

【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100074572

【弁理士】

【氏名又は名称】 河澄 和夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100126169

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田 淳子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012553

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704982

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中にアクリル系ポリマーと鎖状構造を有するコロイダルシリカとを含有することを特徴とする感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、特にハンディターミナル用紙や配送伝票など屋外での使用に適した感熱記録体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体は、発色が非常に鮮明であることや、記録時に騒音がなく装置も比較的安価でコンパクト、メンテナンス容易であるなどの利点から、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器等に広く実用化されている。さらに最近では、ラベル、チケットの他、屋外計測用のハンディターミナルや配送伝票など、各種プリンター、プロッターの出力媒体として用途も急速に拡大しつつある。これらの用途の場合、屋外で使用されることが多く、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態など、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質性能が必要となる。また、各種用途においては印刷適性を備えることや、特に配送伝票等では捺印性も重要な品質である。

【0003】

耐水性の改善に関しては、例えば特許文献 1 には、ポリビニルアルコール等の接着剤にイソシアナート系化合物を添加することが記載されているがまだ不十分である。一方、酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンや SBR ラテッ

クスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって、耐水性を向上させることも知られているが、記録時にヘッドカス付着やスティッキングが発生することがあり、使用に際して問題がある。また、特許文献2では接着剤としてコロイダルシリカとアクリル系ポリマーとの複合体を用いること、特許文献3では、自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカを用いることが提案されているが、屋外での使用に足りる耐水性には及ばず、ヘッドカス付着も十分に抑えられるとは言い難い。

#### 【0004】

【特許文献1】 特開昭55-159993号公報

【特許文献2】 特開平9-207435号公報

【特許文献3】 特開平7-266711号公報

#### 【発明が解決しようとする問題】

本発明は、耐水性に優れるとともに、印刷適性が良好で印字の際のカス付着が少なく、さらに捺印性を備えた感熱記録体を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明では、支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中にアクリル系ポリマーと鎖状構造を有するコロイダルシリカとを含有する感熱記録体とすることにより、課題を解決するものである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および顕色剤をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリル系ポリマー、鎖状構造を有するコロイダルシリカ、填料等その他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製し基材上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

#### 【0007】

本発明で用いられる鎖状構造を有するコロイダルシリカ（以下、「鎖状コロイ

ダルシリカ」と称することがある。)とは、一次粒子である球状コロイダルシリカがある特定の個数、直列にあるいは一部分岐してつながったものであり、数珠状に連結および／または分岐した構造と表現することもできる。鎖状コロイダルシリカの大きさ(長さ)は、レーザー散乱法で40～200nmであることが好ましく、小さすぎると空隙率が低くなりヘッドカス、耐水性ともに十分な効果が得られにくいため、40nm以上が望ましい。また、一次粒子は粒径が5～50μmのものからなることが好ましく、一次粒子の平均粒径はアクリル系ポリマー粒子の平均粒径100に対して5～50の範囲のものが望ましい。さらに、塗料安定性の観点からアニオン性のものが適しており、コロイド溶液のpHは約7～11のものが好ましく使用される。

#### 【0008】

本発明は、上記のような鎖状構造を有するコロイダルシリカを用いることにより、課題を解決し得ることを見い出しなされたものであり、本発明において優れた効果が得られる理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーは耐熱性が低く、印字時の熱によって容易に溶融しカス付着の原因になると考えられるが、感熱記録層にコロイダルシリカとともに含有されることによってコロイダルシリカがアクリル系ポリマー粒子(以下、「アクリル粒子」ということがある。)を取り囲むように存在し、アクリル粒子への熱の伝達が効率良く遮られ、ヘッドカス付着が防止されると推測される。そして、本発明においては鎖状コロイダルシリカがアクリル粒子に結合する際に、その三次元的な立体構造によりアクリル粒子周囲に空隙が形成され断熱効果が高まることによって、アクリル粒子がいつそう溶融し難くなると考えられる。

#### 【0009】

一方、アクリル粒子が溶融した場合でも、鎖状コロイダルシリカを用いることにより生じた空隙部位に溶融物が吸収されると考えられ、ヘッドカスの発生を著しく抑制しているものと推測される。鎖状コロイダルシリカによるこの空隙形成作用は、同時に朱肉インク等の吸収性と保持力を高めて、捺印性の向上にも寄与すると考えられる。

#### 【0010】

また、感熱記録層の空隙率が高まることにより、擬似的な空気の層が水の浸透を妨げ、かつ適度に鎖状構造が絡み合い水に溶解し難くなることにより、さらに高い耐水性をも付与し得るものと考えられる。

#### 【0011】

本発明において、特に耐水性の面からは、コロイダルシリカをアクリル系ポリマー成分中に導入した複合粒子タイプも使用可能であるが、それよりもアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとはそれぞれ使用され含有されることが好ましい。この理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとの結合状態によるものと考えられ、複合粒子タイプの場合はアクリル粒子の周囲にコロイダルシリカが重合結合によって強く結合し、感熱記録層の接着剤（バインダー）として使用してもコロイダルシリカの存在によってアクリル粒子同士が融着あるいは接近しにくくなり、成膜性が阻害されやすいが、両者がただ添加される場合は、コロイダルシリカは吸着のような状態でアクリル粒子に弱く結合し、アクリル粒子同士による成膜を妨げることがなく強固な膜が形成されるため、さらに耐水性が向上すると考えられる。また、良好な成膜性によって感熱記録層の強度が高まり、印刷適性も向上すると考えられる。

#### 【0012】

本発明において、感熱記録層に含まれるコロイダルシリカとしては、前記の鎖状コロイダルシリカを主として用いるが、印刷適性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で球状コロイダルシリカを併用することもできる。

#### 【0013】

本発明で用いられるアクリル系ポリマーとしては、例えば、酢酸ビニル－アクリル酸共重合物、酢酸ビニル－メタクリル酸共重合物、酢酸ビニル－アクリル酸アルキル共重合物、酢酸ビニル－メタクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリル－アクリル酸共重合物、アクリロニトリル－アクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリル－メタクリル酸アルキル共重合物、アクリロニトリル－メタクリル酸－アクリル酸アルキル－メタクリル酸アルキルスチレン共重合物、アクリロニトリル－メタクリル酸ジアルキルアミノアルキル－アクリルアミド共重合物、アクリル酸－メタクリル酸共重合物、アクリル酸－アクリル酸アルキル共重

合物等の金属塩、アクリル酸-アクリル酸アルキル-アクリルアミド共重合物、アクリル酸-メタクリルアミド-スチレン酸共重合物、メタクリル酸-アクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸金属塩-アクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸-アクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル-アクリルアミド共重合物、メタクリル酸-メタクリル酸アルキル共重合物、アクリル酸アルキル-アクリルアミド-スチレン共重合物、メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル-無水マレイン酸共重合物、メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル-無水マレイン酸金属塩共重合物、アクリル酸アルキル-スチレン-無水マレイン酸金属塩共重合物、メタクリル酸アルキル-フマル酸共重合物、アクリル酸アルキル-イタコン酸金属塩共重合物等およびこれらの変性物を挙げることができ、必要に応じて乳化剤等を用いて水系エマルジョンとして用いることができる。

#### 【0014】

上記のアクリル系ポリマーにおいて、アルキルとはメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル等の炭素数10以下の飽和炭化水素が挙げられ、また金属塩としてはアンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Al等の塩が挙げられる。

#### 【0015】

アクリル系ポリマーの配合量としては、エマルジョンの状態で感熱記録層100重量部（以下重量部は固形換算とする）に対してアクリルエマルジョン0.1～50重量部配合することが好ましく、より好ましくは0.1～30重量部である。少なすぎると耐水性が不足し、多すぎると感度低下が起こりやすい。鎖状コロイダルシリカの好ましい配合量は、アクリルエマルジョン100重量部に対して1～500重量部が好ましく、より好ましくは10～300重量部である。少なすぎるとヘッドカス付着やスティッキングが発生したり、多すぎると感熱記録層塗料の経時安定性に問題が出やすい。

#### 【0016】

本発明で用いられる顕色剤は、顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものはすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが



、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、特開平8-59603号公報記載のアミノベンゼンスルホンアミド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2, 2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、国際公開WO97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物等のフェノール性化合物、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、p-クロロ安息香酸、没食子酸ステアリル、ビス[4-(n-オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸亜鉛]2水和物、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸の芳香族カルボン酸、およびこれらの芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属塩との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳

香族カルボン酸との複合亜鉛塩等が挙げられる。これらの顕色剤は、単独または2種以上混合して使用することもできる。中でもジヒドロキシスルホン化合物や、国際公開WO97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホンが好ましく用いられ、ジフェニルスルホン架橋型化合物は日本曹達(株)製商品名D-90として入手可能である。この他、特開平10-258577号公報記載の高級脂肪酸金属複塩や多価ヒドロキシ芳香族化合物などの金属キレート型発色成分を含有することもできる。

#### 【0017】

本発明で使用する塩基性ロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料(染料前駆体)の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0018】

##### <トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド  
[別名クリスタルバイオレットラクトン]

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド  
[別名マラカイトグリーンラクトン]

##### <フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン  
3-ジエチルアミノ-ベンゾ[c]フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o、p-ジメチルアニリノ)フルオ  
ラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)  
フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-クロロフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

【0019】

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フル  
オラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フル  
オラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフル  
オラン

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノ  
フルオラン

3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノ  
フルオラン

3-(N-エチル-N-キシルアミノ)-6-メチル-7-(p-クロロアニ  
リノ)フルオラン

3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフル  
オラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフル  
オラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフル

オラン

3- (N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ) -6-メチル-7-アニリノフルオラン

3- (N-エチル-N-イソブチルアミノ) -6-メチル-7-アニリノフルオラン

3- (N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ) -6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

2- (4-オキサヘキシル) -3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2- (4-オキサヘキシル) -3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2- (4-オキサヘキシル) -3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-メチル-6-p- (p-ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-メトキシ-6-p- (p-ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-3-メチル-6-p- (p-フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-6-p- (p-ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-ニトロ-6-p- (p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-アミノ-6-p- (p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-ジエチルアミノ-6-p- (p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-フェニル-6-メチル-6-p- (p-フェニルアミノフェニル) アミノ

## アニリノフルオラン

2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフル  
オラン

2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフ  
ルオラン

3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオ  
ラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリ  
ノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル) アミノアニリ  
ノフルオラン

2、4-ジメチル-6-[(4-ジメチルアミノ) アニリノ] -フルオラン

## 【0020】

## &lt;フルオレン系ロイコ染料&gt;

3、6、6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9、3'-フ  
タリド]

3、6、6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9、3'-フ  
タリド]

## &lt;ジビニル系ロイコ染料&gt;

3、3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ  
フェニル)エテニル]-4、5、6、7-テトラブプロモフタリド

3、3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ  
フェニル)エテニル]-4、5、6、7-テトラクロロフタリド

3、3-ビス-[1、1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イ  
ル]-4、5、6、7-テトラブプロモフタリド

3、3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェ  
ニル)エチレン-2-イル]-4、5、6、7-テトラクロロフタリド

## &lt;その他&gt;

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2

ーメチルインドールー3-イル)ー4-アザフタリド

3- (4-ジエチルアミノー2-エトキシフェニル)ー3- (1-オクチルー2-メチルインドールー3-イル)ー4-アザフタリド

3- (4-シクロヘキシルエチルアミノー2-メトキシフェニル)ー3- (1-エチルー2-メチルインドールー3-イル)ー4-アザフタリド

3、3-ビス (1-エチルー2-メチルインドールー3-イル) フタリド

3、6-ビス (ジエチルアミノ) フルオランー $\gamma$ ー (3'-ニトロ) アニリノラクタム

3、6-ビス (ジエチルアミノ) フルオランー $\gamma$ ー (4'-ニトロ) アニリノラクタム

1、1-ビスー [2'、2'、2''、2''-テトラキスー (p-ジメチルアミノフェニル)ーエテニル]ー2、2-ジニトリルエタン

1、1-ビスー [2'、2'、2''、2''-テトラキスー (p-ジメチルアミノフェニル)ーエテニル]ー2- $\beta$ -ナフトイルエタン

1、1-ビスー [2'、2'、2''、2''-テトラキスー (p-ジメチルアミノフェニル)ーエテニル]ー2、2-ジアセチルエタン

ビスー [2、2、2'、2'-テトラキスー (p-ジメチルアミノフェニル)ーエテニル]ーメチルマロン酸ジメチルエステル

#### 【0021】

本発明において、感熱記録層に含まれる接着剤いわゆるバインダーとしては、前記のアクリルエマルジョンと鎖状構造を有するコロイダルシリカとを主として用いるが、塗料の流動性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で感熱記録層用接着剤として一般的に知られているものを用いることもできる。具体的には、重合度が200～1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロール、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、スチレンー無水マレ

イン酸共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチルラール、ポリスチレンおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水または他の媒体中に乳化あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求される品質に応じて併用することも可能である。

#### 【0022】

また本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、4, 4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、1, 2-ジフェノキシエチレン、ビス[2-(4-メトキシフェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、オルトトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミドを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0023】

本発明で使用する填料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機充填剤などが挙げられる。中でも平均粒径8~15  $\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムは、ヘッドカス付着やスティッキングの防止に効果的であり好ましい。この



ほかにワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

#### 【0024】

また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4-ベンジルオキシ-4'-(2, 3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホンエポキシレジン等を添加することもできる。

#### 【0025】

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5~10部、填料0.5~10部程度が使用される。

#### 【0026】

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

#### 【0027】

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイドルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、

ロールコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で  $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

### 【0028】

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必適宜付加することができる。

### 【0029】

#### 【実施例】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」を示す。

### 【0030】

#### [実施例 1]

染料、顕色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグラインダーで平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  になるまで湿式磨砕を行った。

#### <顕色剤分散液>

2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	6.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

#### <染料分散液>

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB-2)	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	6.9部
水	3.9部

## &lt;増感剤分散液&gt;

ステアリン酸アミド (平均粒径  $0.4 \mu\text{m}$ )

6.0 部

10%ポリビニルアルコール水溶液

18.8 部

水

11.2 部

以下の組成物を混合し、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量  $50 \text{ g/m}^2$  の上質紙に乾燥後の塗布量が  $6 \text{ g/m}^2$  となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が  $200 \sim 600$  秒になるように処理し、感熱記録体を得た。

顔色剤分散液

36.0 部

染料分散液

13.8 部

増感剤分散液

36.0 部

水酸化アルミニウム 50%分散液 (平均粒径  $8 \mu\text{m}$ )

26.0 部

ステアリン酸亜鉛 30%分散液

6.7 部

アクリルエマルジョン

20.0 部

(アクリル酸エステル共重合体、クリアントポリマー (株) 製; 商品名モニール9000)

鎖状コロイダルシリカ

5.0 部

(日産化学工業 (株) 製; 商品名スノーテックス-UP、大きさ (長さ)  $40 \sim 100 \text{ nm}$ )

## 【0031】

## [実施例 2]

鎖状コロイダルシリカの大きさ (長さ) が  $40 \sim 100 \text{ nm}$  のコロイダルシリカの代わりに、鎖状コロイダルシリカの大きさ (長さ) が  $80 \sim 150 \text{ nm}$  のコロイダルシリカ (日産化学工業 (株) 製; 商品名スノーテックス-PS-M) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0032】

## [比較例 1]

感熱記録層の形成において、鎖状コロイダルシリカ 5.0 部の代わりに、球状コ

ロイダルシリカ（日産化学工業（株）製；商品名スノーテックス-UPの一次粒子、粒径10～20 $\mu$ m）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

### 【0033】

#### [比較例2]

感熱記録層の形成において、コロイダルシリカを配合しない以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

### 【0034】

#### [比較例3]

感熱記録層の形成において、アクリルエマルジョン20.0部とコロイダルシリカ5.0部の代わりに、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製；商品名PVA117）20.0部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

### 【0035】

#### [比較例4]

感熱記録層の形成において、アクリルエマルジョン20.0部とコロイダルシリカ5.0部の代わりに、アクリルエマルジョン／コロイダルシリカ複合型樹脂（クラリアントポリマー（株）製；商品名モビニール8020）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

### 【0036】

上記の実施例および比較例で得られた感熱記録体について次のような評価を行い、その結果を表1に示す。なお表中、(1)：0.25mJ/dot、(2)：0.34mJ/dotで印字したことを表す。

### 【0037】

#### [発色感度]

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0.25mJ/dot、0.34mJ/dotで印字を行った。印字後及び品質試験後の画像濃度はマクベス濃度計（アンバーフィルター使用）で測定した。

### 【0038】

#### [耐水性]

感熱記録体の表面に水滴を1滴垂らし、10秒後にティッシュペーパーで1回擦

って記録面の剥がれ度合いを目視判定し、次の基準で評価した。

○：記録面の剥がれがほとんどない

×：記録面の剥がれが多い

【0039】

[印刷適性]

UVインクで感熱記録体の表面にRI印刷を行った際の、インクの抜けの有無を次の基準で目視で評価した。

○：インクの抜けがほとんどない

×：インクの抜けが多く見られる

【0040】

[印字走行性]

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0.34mJ/dotで印字を行った際の、ヘッドカス付着の有無について次の基準で評価した。

○：ヘッドカス付着が見られない

△：ヘッドカス付着がほとんど見られない

×：ヘッドカス付着が見られる

【0041】

[捺印性]

感熱記録体の表面にサンビークイック10で捺印後、すぐにティッシュペーパーで1回擦って捺印された文字の判読性を目視判定し、次の基準で評価した。

○：容易に判読でき、にじみが小さい

×：判読は可能であるが、にじみが大きい

【0042】

【表 1】

表 1

	発色感度		耐水性	印刷 適性	ヘッド カス	捺印性
	(1)	(2)				
実施例 1	0.91	1.20	○	○	○	○
実施例 2	0.88	1.20	○	○	○	○
比較例 1	0.88	1.19	△	○	△	×
比較例 2	0.92	1.22	○	○	×	×
比較例 3	0.90	1.23	×	×	○	×
比較例 4	0.88	1.23	×	○	△	×

## 【0043】

## 【発明の効果】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の感熱記録体は、感熱記録層の強度が向上し、耐水性および印刷適性が良好なものであり、かつ画像の耐熱性も良好である。また、ヘッドカス付着の発生がなく印字走行性に優れるとともに捺印性も備え、極めて実用的価値が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性に優れるとともに、印刷適性が良好で印字の際のカス付着が少なく、さらに捺印性を備えた感熱記録体を提供することを目的とする。

【解決手段】 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中にアクリル系ポリマーと鎖状構造を有するコロイダルシリカとを含有する感熱記録体。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-095944
受付番号	50300533810
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月31日

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 9 5 9 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 4 8 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 4 月 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

日本製紙株式会社